

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-35895

(43)公開日 平成11年(1999)2月9日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
 C 0 9 J 7/02  
 C 0 8 F 299/08  
 C 0 8 G 7/20

識別記号

F I  
 C 0 9 J 7/02  
 C 0 8 F 299/08  
 C 0 8 G 7/20

A

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全7頁)

(21)出願番号 特願平9-209925

(22)出願日 平成9年(1997)7月18日

(71)出願人 000003034

東亞合成株式会社  
東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 鶴見 章

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亞合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 鈴木 浩

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亞合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 武井 正雄

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亞合成株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

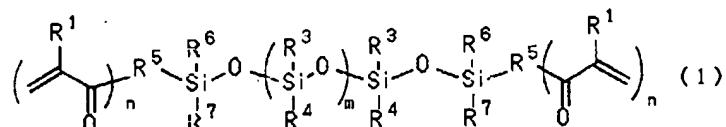
(54)【発明の名称】 剥離用シート

(57)【要約】

【課題】所定の剥離強度を有し、かつ剥離強度が経時に変化せず、かつ従来の方法に比べて、窒素等の不活性ガスの使用量および活性エネルギー線照射量の低減が可能な剥離用シートを提供する。

【解決手段】下記式(1)で表される活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーンを主成分とする組成物の硬化物層を表面に有することを特徴とする剥離用シート。

【化1】

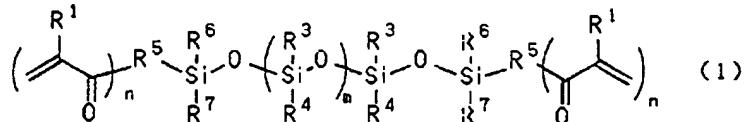


(式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup> はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示し、R<sup>5</sup> は炭素原子、水素原子および酸素原子を含む (n+1) 値の有機基を示し、R<sup>6</sup> およびR<sup>7</sup> は

アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、nは1～10の整数、mは1～500の整数を示す)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーンを主成分とする組成物の硬化



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示し、R<sup>5</sup>は炭素原子、水素原子および酸素原子を含む(n+1)価の有機基を示し、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、nは1～10の整数、mは1～500の整数を示す)

【請求項2】式(1)におけるR<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>の少なくとも1つがアルコキシ基またはアリールオキシ基である請求項1記載の剥離用シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紙などのシート状基体の表面に特定のシリコーン樹脂からなる剥離層を設けた剥離用シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】剥離用シートは水性施工紙、ラミネート紙、合成紙、不織布、プラスチックフィルムおよび金属箔などのシート状基体の上に剥離層が設けられたもので、粘着テープおよびラベル等の粘着加工製品用剥離用シート、合成皮革、プリフレグ、床材および各種成形品等の製造工程用剥離用シート等として使用されている。一般にラベルや両面テープには剥離紙または剥離フィルムが用いられ、その機能を果たすための剥離剤としてシリコーン樹脂が使われている。このシリコーン樹脂としては、有機溶剤を用いる加熱硬化型が主流となっていたが、近年、世界的な環境保護運動が盛り上がる中、揮発性有機化合物(VOC)を含有していない無溶剤型シリコーンに対するニーズが高まりつつあり、すでに欧米では無溶剤型剥離用シートの使用にシフトしつつある。上記無溶剤型剥離用シートの製造技術として、無溶剤型シリコーン、特に、紫外線および電子線などの活性エネル

ギー線照射により重合可能な官能基を有するシリコーンからなる組成物をシート状基体の上に塗布した後、活性エネルギー線硬化を行う低温キュアリング型の技術が開発された。

【0003】しかしながら、マクロモノマーなどの单官能型シリコーンおよびシリコーン主鎖に官能基を有するシリコーンなどの無溶剤型シリコーンを用いて製造した剥離用シートでは、剥離強度が十分に発現しないあるいは剥離強度が経時に変化するなどの問題点があり、さらに窒素ガスまたはヘリウムガス等の不活性ガス雰囲気下で、かつ高照射線量を必要とするなどの工程上の問題点を有している。

## 【0004】

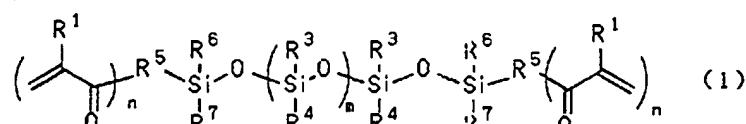
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、所定の剥離強度を有し、かつ剥離強度が経時変化せず、かつ従来の製法に比べて窒素等の不活性ガスの使用量および活性エネルギー線照射量の低減が可能な剥離用シートを提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、両末端に官能基を有する特定な構造の活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーンを主成分とする組成物を各種シート状基体上に塗布した後、活性エネルギー線の照射により前記組成物を硬化させて得られる剥離用シートが、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は下記式(1)で表される活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーンを主成分とする組成物の硬化物層を表面に有することを特徴とする剥離用シートである。

## 【0006】

## 【化2】



【0007】(但し、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示し、R<sup>5</sup>は炭素原子、水素原子および酸素原子を含む(n+1)価の有機基を示し、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>はアルキル基、シクロアルキル基、アリール

基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、nは1～10の整数、mは1～500の整数を示す)

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における活性エネルギー線硬化性多官能型シリコ

(3)

特開平11-35895

ーンは、前記式(1)で表される化合物であり、式

(1)におけるR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-またはi-ブロピル基、n-、i-またはt-ブチル基等が挙げられ、シクロアルキル基としてはシクロヘキシル基等が挙げられ、アリール基としてはフェニル基等が挙げられる。なお、同一分子中に含まれるR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、いずれも同じ基であっても異なっていてもよい。R<sup>5</sup>は炭素原子、水素原子および酸素原子を含む(n+1)価の有機基であり、後記多官能(メタ)アクリレート化合物の主鎖に由来するもので、例えば、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O-(pは整数を示す)などが例示される。また、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、アルキル基、シクロアルキル基およびアリール基の具体例は前記と同様で、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基およびプロポキシ基等が挙げられ、アリールオキシ基としてはフェニルオキシ基等が挙げられる。これらの中でも、シート状基材との密着性が向上するという理由から、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>の少なくともいずれか一方は、アルコキシ基またはアリールオキシ基であることが好ましく、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>のいずれもがアルコキシ基またはアリールオキシ基であることがさらに好ましい。また、前記式(1)におけるnは1~10の整数であり、mは1~500の整数であるが、mは10~300の範囲が好ましく、mが大きすぎるとシリコーンの取扱いが困難となる恐れがある。

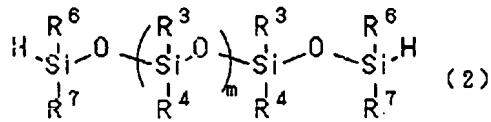
【0009】本発明に用いられる活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーンは、例えば、以下に示した方法で製造されるが、特にこの製法に限定する訳では無い。

#### ○多官能型シリコーンの製造方法

下記式(2)に表される両末端にSi-H基を有するα, ω型ポリシロキサンに、(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレート化合物を付加反応させることにより、前記シリコーンが製造される。

【0010】

【化3】



【0011】(但し、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示し、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、mは1~50の整数である。)

【0012】前記α, ω型ポリシロキサンに付加反応させる(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する多官能

(メタ)アクリレート化合物としては、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールエチレンオキシド(以下、「エチレンオキシド」をEOという。)変性ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールプロピレンオキシド(以下、「プロピレンオキシド」をPOという。)変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA EO変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA PO変性ジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAE O変性ジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールA

PO変性ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンPO変性ジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリンEO変性ジ(メタ)アクリレート、グリセリンPO変性ジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンEO変性トリ(メタ)アクリレート、グリセリンPO変性トリ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールEO変性トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンEO変性トリ(メタ)アクリレート、グリセリンPO変性トリ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールPO変性トリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンアリルエーテルジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの他にも、(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する化合物であれば特に限定されることなく用いることができるが、反応収率の面から、分子中に水酸基を有しないものが好ましい。これらの中でも、前記α, ω型ポリシロキサンおよび得られる硬化物との相溶性が良好であるという理由から、トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレートおよびトリメチロールプロパンアリルエーテルジアクリレートが好適である。また、前記化合物を複数混合

して用いることもできる。

【0013】次に、前記付加反応について説明する。この反応は、前記 $\alpha$ 、 $\omega$ 型ポリシロキサンの両末端にあるSi-H基と多官能(メタ)アクリレート化合物の(メタ)アクリロイル基とのヒドロシリル化反応であり、第8族金属触媒の存在下等において進行する。この第8族金属触媒としては、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウムおよび白金等の第8族金属の単体、有機金属錯体、金属塩および金属酸化物等が挙げられる。これらの中で、触媒活性の高さや取り扱いの容易さ等の理由から、白金の金属単体、有機金属錯体、金属塩および金属酸化物が好ましく、有機白金錯体を用いることが特に好ましい。これらの触媒は、前記 $\alpha$ 、 $\omega$ 型ポリシロキサンと多官能(メタ)アクリレート化合物との合計量に対して0.1~5重量%の範囲で用いることが好ましい。ヒドロシリル化反応におけるその他の反応条件については特に限定されないが、好ましい反応温度は20~80°Cであり、好適な反応時間は2~10時間である。

【0014】本発明における剥離用シートは、前記活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーンを主成分とする組成物を、シート状基体の上にロールコーティング法あるいはスプレーコーティング法などにより塗布した後、活性エネルギー線照射により前記組成物を硬化させることにより製造される。活性エネルギー線照射に際しては、酸素による阻害を避けるため、不活性ガス雰囲気下で行なうことが望ましいが、本発明における活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーンは多官能型であるが故に、反応速度が速いため、特に不活性ガス雰囲気下で行なう必要はなく、また、活性エネルギー線の照射量も少ない条件で十分硬化可能である。また、前記シリコーン組成物をフィルムの上に塗布した後、次いでシリコーン塗布側とシート状基体を密着させ、そのまま活性エネルギー線を照射して、組成物を硬化させた後、フィルムを剥離することにより、フィルム表面の平滑性が反映された高平滑な剥離用シートを得ることができ、さらにこの方法は、フィルムによりシリコーンが外気と遮断されているため、酸素による硬化障害がおきず、不活性ガスの使用量の低減や照射線量の減少が期待できる。

【0015】本発明においては、シート状基体と剥離層の密着性および剥離力の調整を考慮して、前記活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーンとこれ以外のその他の活性エネルギー線硬化性化合物を混合させて用いることが好ましい。その他の活性エネルギー線硬化性化合物としては、本発明における活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーンとの混合が可能であり、活性エネルギー線による重合が可能な官能基を有する化合物であればいずれも使用可能である。具体的には、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、(メタ)アリル基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基などを含

む化合物が挙げられ、例えば、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルおよびビニルビロリドンなどが挙げられる。また分子内に前記官能基が2個以上あってもよく、例えば、エチレンジアクリレート、ジエチレンジコールジアクリレート、グリセロールトリトリアクリレートおよびペンタエリスリトールテトラアクリレートなどが挙げられる。また、エポキシ環を1個もしくは2個以上有する化合物、例えばグリシジルアクリレートなども使用可能である。さらには、これらの化合物は高分子量であってもよい。これらの中でも、好ましくは末端あるいは側鎖にアクリレート基を有する化合物であり、ポリエステル骨格、ポリウレタン骨格、エポキシ樹脂骨格、ポリエーテル骨格およびポリカーボネート骨格のプレポリマーなどが挙げられる。

【0016】本発明における活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーンを主成分とする組成物には、光増感剤、顔料、界面活性剤および消泡剤などを混合してもよい。前記光増感剤として、市販されている光増感剤をそのまま用いることができ、これらの使用量は、組成物全体量の0.05~5重量%が好ましく、特に好ましくは0.5~3重量%であり、硬化させる前に配合するのが好適である。また、前記顔料としては、炭酸カルシウム、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、カオリン、タルク、クレー、焼成カオリンおよび焼成クレーなどの無機顔料、ポリエチレンパウダー、ポリスチレンパウダーおよび尿素-ホルマリン樹脂パウダーなどの有機顔料が挙げられる。さらに、前記シリコーン組成物には、必要に応じて、適当な有機溶剤を使用することができる。

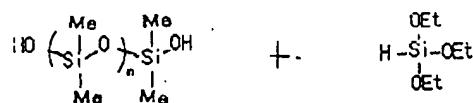
【0017】本発明における活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーンを主成分とする組成物は、紫外線または電子線等の活性エネルギー線を照射することにより、容易に硬化させることができる。紫外線を照射する場合には、種々の光源を使用することができ、例えば、水銀アークランプ、キセノンアークランプ、螢光ランプ、炭素アークランプ、タンクステン-ハロゲン複写ランプおよび太陽からの照射光などが利用できる。基材に対する照射強度は、少なくとも0.01ワット平方センチであって、1~20秒以内に組成物の硬化を行い、紙などのコーティングラインで連続的に硬化を行なうことが好ましい。電子線により硬化させる場合は、通常300eV以下のエネルギーの電子線で硬化させるのが望ましいが、1Mrad~5Mradの照射量で瞬時に硬化させることも可能である。

【0018】本発明に用いられるシート状基体としては、グラシン紙、上質紙、板紙および水性施工用を設けたコーティッド紙などの各種紙類、ポリエチレン、ポリプロピ

レン、ポリエチレンテレフタレートおよびポリアミド等の合成樹脂、またはこれらの合成樹脂を各種紙類に片面または両面にラミネートしたもの、不織布または金属箔と紙または合成樹脂フィルムとの貼り合わせたものなどが挙げられ、一般に剥離用シートとして使用できるものはすべて本発明においても使用でき、特に、表面平滑性向上および樹脂の支持体へのしみこみ防止の面から、天然パルプ紙の表面に水性施工およびカレンダー処理を施したコーテッド紙が好適である。

【0019】前記シリコーン組成物をシート状基体またはフィルム上に塗布する方法としては、ドクターコート、ブレードコート、エアナイフコート、スクイズコート、リバースコート、グラビアロール、トランスファーロールコート、カーテンコート、ダイコートおよびスプレーコートなどが利用できる。

【0020】シート状基体またはフィルム上に塗布する前記組成物の量は、要求される諸物性により異なるが0.1~20g/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは0.



【0023】使用した原料は次のとおりである。

(1) ポリジメチルシロキサン- $\alpha$ ,  $\omega$ -ジオール〔東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製、数平均分子量1,300(ポリスチレン換算)〕

(2) トリエトキシシラン〔東亞合成(株)製、商品名「トリエス」〕

以下、反応操作を説明する。攪拌機、温度計および冷却機を備えた100mlの四つ口フラスコに、ポリジメチルシロキサン- $\alpha$ ,  $\omega$ -ジオール10.0g(7.9mmol)を仕込み、真空脱気した後に系内を窒素ガスで置換した。反応装置を60°Cに昇温してトリエトキシシラン15.0g(92mmol)を加え、系内を60°Cに保ちながら攪拌して反応を進行させた。ガスクロマトグラフィーにより反応の進行を追跡し、6時間後、原料のトリエトキシシランと副生したエタノールとの組成比が変化しなくなったことを確認して反応を終了した。得られた反応液から、過剰のトリエトキシシランおよび副生したエタノールを減圧下で除去した。更に、加熱真空雰囲気下(60~70°C, 0.01torr)において

5~10g/m<sup>2</sup>である。組成物の量が0.1g/m<sup>2</sup>以下と極端に少ない紙などのシート支持体上に均一に剥離層を形成することが困難なため剥離性を悪くする。また、樹脂組成物の量が20g/m<sup>2</sup>を越えても、剥離性に対する効果は変わらず、コストのみが高くなる。

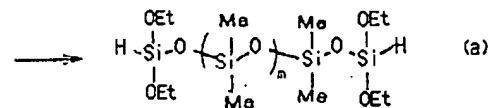
### 【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

(合成例1) 活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーンの原料である前記式(2)で示される $\alpha$ ,  $\omega$ 型ポリシリコサンとして、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のいずれもがメチル基であり、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>のいずれもがエトキシ基であり、mが約18である $\alpha$ ,  $\omega$ 型ポリジメチルシロキサン(以下、シリコーンAという)を、下記式(a)に示す反応式により合成した。

### 【0022】

#### 【化4】

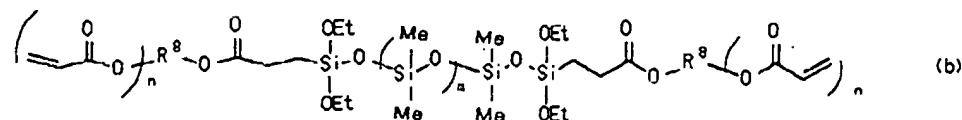
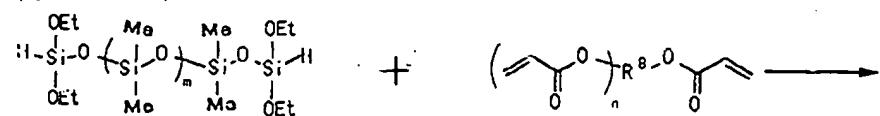


揮発性不純物を除去して、無色透明の粘稠液体11.8gを得た。得られた物質は、そのIRチャートの2, 200cm<sup>-1</sup>付近に、末端ケイ素に結合した水素原子の存在を示すピークがみられた。また、この物質のNMRチャートにおいて、3.8ppmのピーク(末端ケイ素に結合したエトキシ基において酸素に隣接する炭素原子に結合した水素原子(Si-OCH<sub>2</sub>-)に対応する)と、4.7ppmのピーク(末端ケイ素に結合した水素原子(Si-H)に対応する)とのピーク面積の比から、末端ケイ素に結合したエトキシ基の数と水素原子の数との比が2:1であることが判った。以上より、シリコーンAが合成されたことを確認した。

【0024】(合成例2) 下記式(b)に示す反応式により、合成例1で得たシリコーンAに、トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレートを付加反応させて活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーン(以下、シリコーンB-1という)を製造した。

### 【0025】

#### 【化5】



【0026】(式中、R<sup>n</sup>は多官能(メタ)アクリレート化合物の主鎖を示し、nは1～10の整数を示す)

【0027】以下、その操作を説明する。攪拌機、温度計および冷却器を備えた100mlの反応器に、シリコーンAを3.0g(2.1mmol)、PO付加モル数1のトリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート〔東亞合成(株)製、商品名「アロニックスM-310」〕を30.0g(63.8mmol)仕込み、真空脱気した後に系内を窒素置換した。系内を70～80℃に昇温した後、PtCl<sub>2</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>の0.05Mベンゾニトリル溶液を100μl仕込み、系内を70～80℃に保ちながら攪拌して反応を進行させた。6時間後、加熱真空雰囲気下においてベンゾニトリル等の揮発性物質を除去することにより、シリコーンB-1と過剰のトリメチロールプロパンPO変性トリアクリレートとからなる、微黄色透明の活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーン組成物(以下、組成物C-1という)を得た。

【0028】(合成例3)合成例1で得たシリコーンAに合成例1とはPO付加モル数の異なるトリメチロールプロパンPO変性トリアクリレートを付加反応させて、活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーン(以下、シリコーンB-2という)を製造した。即ち、PO付加モル数1のトリメチロールプロパンPO変性トリアクリレートに代えて、PO付加モル数2のトリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート〔東亞合成株式会社製、商品名「アロニックスM-320」〕30.0g(46.5mmol)を用いた以外は、合成例2と同様の操作により、シリコーンB-2と過剰のトリメチロールプロパンPO変性トリアクリレートとからなる、微黄色透明の組成物C-2を得た。

【0029】(合成例4)合成例1で得たシリコーンAにトリメチロールプロパンアリルエーテルジアクリレートを付加させて活性エネルギー線硬化性多官能型シリコーン(以下、シリコーンB-3という)を製造した。即ち、PO付加モル数1のトリメチロールプロパンPO変性トリアクリレートに代えて、トリメチロールプロパンアリルエーテルジアクリレート30.0g(106.3mmol)を用いた以外は、合成例2と同様の操作により、シリコーンB-3と過剰のトリメチロールプロパンPO変性トリアクリレートとからなる、微黄色透明の組成物C-3を得た。

【0030】実施例1～6

合成例2～4により得られた硬化性組成物(C-1～C-3)に光開始剤3重量%を添加して、その硬化性およ

び硬化膜の剥離性を評価した。尚、光開始剤としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オノン〔チバガイギー(株)製、商品名「グロキュー1173」〕を使用した。

〔成膜方法〕

シート状基体：板紙または上質紙

塗布方法：20μmバーコート

〔紫外線照射条件〕

ランプ：80W/cm集光型高圧水銀ランプ

ランプ高さ：10cm

コンベアスピード：10m/min

照射雰囲気：空気中

〔硬化性〕上記照射条件で紫外線ランプの下を10回繰り返して通過させた後、その硬化状態を評価した。評価結果は下記の4段階で表した。

◎：良好(表面タックなし)

○：ほぼ良好(わずかに表面タックあり)

△：やや不良(表面タックあり)

×：硬化せず

〔剥離強度〕硬化膜の表面に幅50mmの粘着テープ貼付け、25℃相対湿度40%の恒温室に30分間放置した後、ピール強度を測定した。

〔残留接着力〕硬化膜の表面に幅50mmの粘着テープを貼付け、その表面に20g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、70℃の恒温槽に1週間放置した後の剥離強度の変化を調べた。評価結果は下記の4段階で表した。

◎：良好(剥離強度の経時変化率、0～10%)

○：ほぼ良好(剥離強度の経時変化率、10～20%)

△：やや不良(剥離強度の経時変化率、20～30%)

×：不良(剥離強度の経時変化率、30%以上)

その評価結果を表1に示した。

【0031】比較例1～4

合成例2～4で得た硬化性組成物の代わりに、PO付加モル数1のトリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート「アロニックスM-310〔東亞合成(株)製〕」またはPO付加モル数2のトリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート「アロニックスM-320〔東亞合成(株)製〕」を用いた以外は、実施例1～6と同様の手順で硬化させ、その紫外線硬化性および硬化膜の剥離性を評価した。その評価結果を表1に示した。

【0032】比較例5

市販の剥離紙を用い、実施例1～6と同様の試験を行い、その評価結果を表1に示した。

【0033】

【表1】

	硬化性組成物	シート状基体	硬化性	剥離強度 (gf/50mm)	残留接着力
実施例1	C - 1	板紙	◎	4 5	◎
	2 C - 1	上質紙	◎	4 7	◎
	3 C - 2	板紙	◎	5 1	◎
	4 C - 2	上質紙	◎	5 0	◎
	5 C - 3	板紙	○	4 9	◎
	6 C - 3	上質紙	○	5 3	◎
比較例1	アロニックスM-310	板紙	◎	6 2 0	△
	2 アロニックスM-310	上質紙	◎	6 1 0	△
	3 アロニックスM-320	板紙	◎	6 3 0	△
	4 アロニックスM-320	上質紙	◎	6 2 0	△
	5 市販の剥離紙	不明	—	5 2	◎

【0034】表1から判るように、合成例1～3の組成物（C-1～C-3）は、いずれも硬化性が良好或いはほぼ良好であった。C-3の組成物においても、更に5回ランプ下を通過させることにより表面タックがなくなるまで硬化させることができた。また、アロニックスM-310またはM-320のみの硬化膜に比べて剥離性が著しく優れるものであった。さらに、市販の剥離紙と比較して本発明の剥離紙は残留接着力が同等であり、剥

離紙として良好なものである。

#### 【0035】

【発明の効果】本発明の剥離用シートは、所定の剥離強度有し、かつ剥離強度が経時変化せず、また、用いる組成物の硬化時間が短いため、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下に限定されず、かつ活性エネルギー線の照射量も低減出来るため、工業的に極めて有利である。

#### フロントページの続き

(72)発明者 木村 鑿  
愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亞合成株式会社名古屋総合研究所内